

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

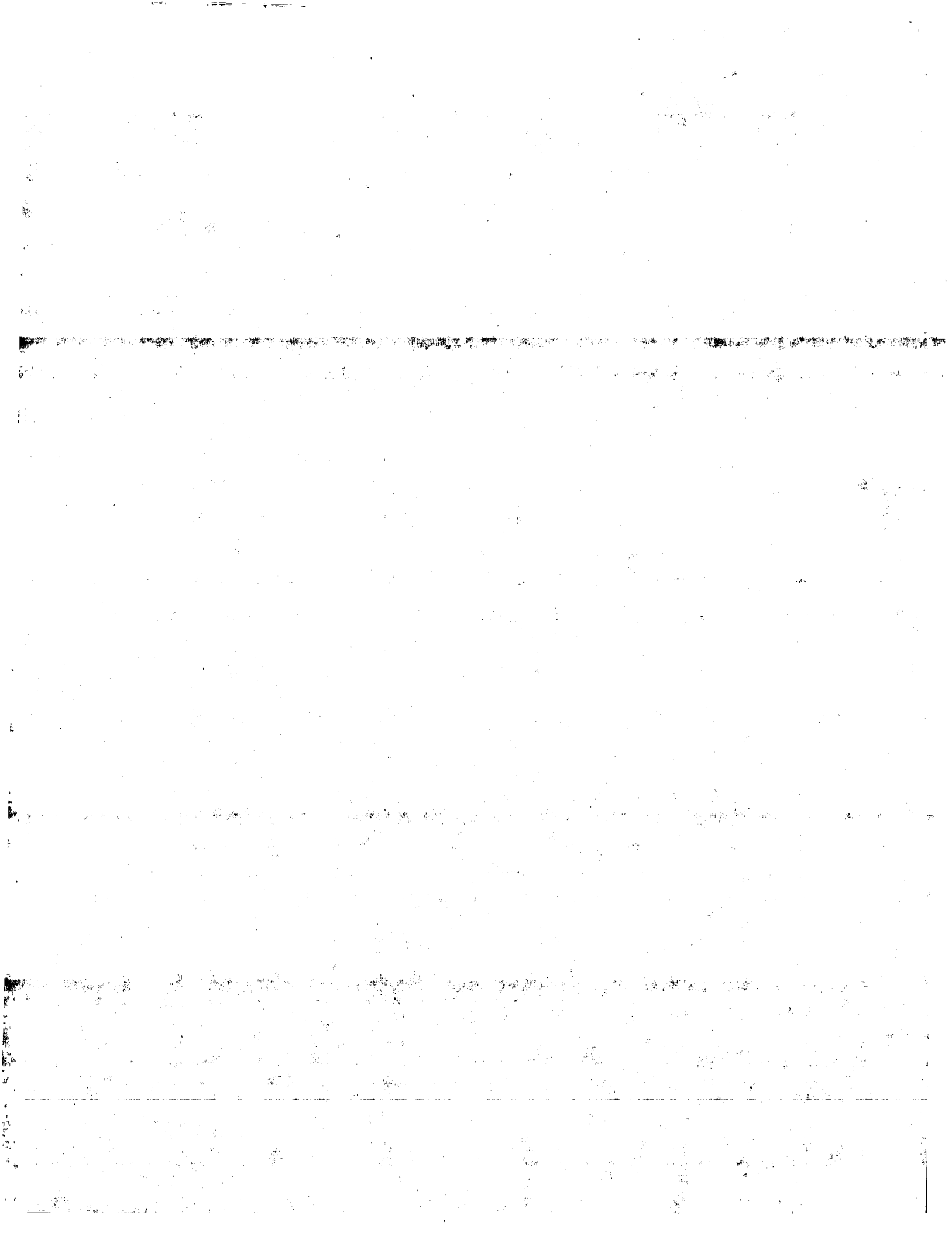
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 836 386 B1**

(12)

## FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention  
de la délivrance du brevet:  
**16.08.2001 Bulletin 2001/33**

(51) Int Cl.7: **A01N 47/02, A01N 43/56**  
// (A01N47/02, 25:00),  
(A01N43/56, 25:00)

(21) Numéro de dépôt: **96924021.7**

(86) Numéro de dépôt international:  
**PCT/FR96/00993**

(22) Date de dépôt: **26.06.1996**

(87) Numéro de publication internationale:  
**WO 97/01278 (16.01.1997 Gazette 1997/04)**

(54) **PROCEDE DE LUTTE CONTRE LES INSECTES AVEC DES 1-PHENYLPYRAZOLES OU DES 1-HETEROARYLPYRAZOLES**

**VERFAHREN ZUR INSEKTENBEKÄMPFUNG MIT 1-PHENYLPYRAZOLEN ODER 1-HETEROARYLPYRAZOLEN**

**INSECT CONTROL METHOD USING 1-PHENYLPYRAZOLES OR 1-HETEROARYLPYRAZOLES**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU NL PT SE**

(30) Priorité: **29.06.1995 FR 9508073**

(43) Date de publication de la demande:  
**22.04.1998 Bulletin 1998/17**

(73) Titulaire: **AVENTIS CROPS SCIENCE S.A.**  
**69009 Lyon (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **GAUTIER, Martine**  
**F-69760 Limonest (FR)**

• **DEROIS, Jean**  
**F-69450 Saint-Cyr-au-Mont-d'Or (FR)**

(56) Documents cités:  
**EP-A- 0 084 310 EP-A- 0 190 844**  
**EP-A- 0 212 226 EP-A- 0 254 257**  
**EP-A- 0 295 117 EP-A- 0 430 634**  
**EP-A- 0 500 209 WO-A-92/14363**  
**WO-A-95/22902 FR-A- 2 713 889**

• **DATABASE WPI Week 8627 Derwent**  
**Publications Ltd., London, GB; AN 86-173308**  
**[27] XP002014580 & JP,A,61 106 505 (EARTH**  
**SEIYAKU), 24 Mai 1986**

Il est rappelé qu' : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

**EP 0 836 386 B1**

## Description

[0001] La présente invention a pour objet de nouvelles compositions destinées à la lutte contre les insectes, et un procédé de lutte mettant en oeuvre lesdites compositions.

[0002] On connaît, notamment par les demandes de brevet EP 295117, WO 87/3781, 93/6089, 94/21606 des composés insecticides de type phényl-pyrazole utilisables dans la lutte contre les insectes. EP 295117 mentionne également des compositions sous forme d'appâts comestibles comprenant de 0,01% à 5% de telles matières actives.

[0003] Il est souvent souhaitable de disposer de tels appâts dans des zones où sont susceptibles de circuler les insectes indésirables, qu'il s'agisse notamment de fourmis, de blattes, de guêpes, de termites, tout particulièrement des insectes qui se déplacent en groupe ou en colonnes comme les fourmis. Les zones concernées peuvent notamment comprendre des locaux d'habitation ou bien des zones extérieures à ces locaux telles que des terrasses ou des jardins d'agrément ou des voies de passage.

[0004] Quand on souhaite appliquer les compositions sous forme d'appâts fluides, il est commode de répartir ces appâts sous forme de gouttes, et il est désirable que ces gouttes demeurent présentes.

[0005] Plus particulièrement, dans le cas où l'on souhaite appliquer ces compositions sous forme de gouttes, il est désirable que lesdites gouttes demeurent présentes durant une période de temps la plus longue possible pour que les insectes puissent être effectivement au contact de ces compositions, et puissent le plus possible les ingérer. On entend par goutte au sens de la présente invention un volume de forme arrondie compris entre 0,01 et 1 ml, de préférence entre 0,01 et 0,1 ml, dont la hauteur pour une goutte isolée sur une surface plane est supérieure à 1 mm, de préférence supérieure à 3 mm.

[0006] Une telle application pose alors un certain nombre de difficultés.

[0007] Il est ainsi nécessaire que ces gouttes disparaissent le plus lentement possible, notamment par étalement ou par évaporation.

[0008] En raison de la nature diverse des supports sur lesquels peuvent être déposées ces gouttes, il est également nécessaire que celles-ci ne soient pas trop rapidement absorbées, par exemple dans le cas de supports poreux.

[0009] Il est également souhaitable que, dans le cas d'applications multiples à partir d'un récipient unique de stockage, la composition insecticide conserve ses performances malgré les ouvertures et fermetures répétées de l'emballage.

[0010] Un but de l'invention est de remédier, en tout ou en partie, à ces difficultés.

[0011] Un autre but de l'invention est de proposer des compositions avantageuses pour application par dépôt

de gouttes.

[0012] Un autre but de l'invention est de fournir des compositions comprenant au moins une matière active insecticide de type phényl-pyrazole et applicable sous forme de gouttes, notamment dans des conditions favorisant l'évaporation ou l'absorption des liquides.

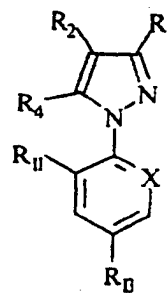
[0013] Un autre but de l'invention est de fournir des compositions attractives et nourrissantes pour les insectes, spécialement pour les insectes grégaires et/ou vivant en société tels que les fourmis, et comprenant au moins une matière active insecticide de type phényl-pyrazole.

[0014] Un autre but de l'invention est de proposer des compositions insecticides conservant leurs performances lors d'usages répétés, notamment lors d'ouvertures fréquentes des emballages les contenant.

[0015] Il a maintenant été trouvé que ces buts pouvaient être atteints, en totalité ou en partie, au moyen des compositions et du procédé de lutte selon l'invention qui sont décrits en détail ci-après. On précise que les pourcentages indiqués dans le présent texte sont des pourcentages poids/poids, sauf indication contraire spécifique.

[0016] La présente invention a donc pour objet, en premier lieu, des compositions insecticides comprenant :

- a) entre 0,001 et 5 %, de préférence entre 0,05 et 0,5 % d'un composé de formule (I):



(I)

dans laquelle :

R<sub>1</sub> est un atome d'halogène ou un groupe CN ou méthyle ;

R<sub>2</sub> est S(O)<sub>n</sub>R<sub>3</sub>;

R<sub>3</sub> est alkyl ou haloalkyl;

R<sub>4</sub> représente un atome d'hydrogène ou d'halogène; ou un radical NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, S(O)<sub>m</sub>R<sub>7</sub>, C(O)R<sub>7</sub> or C(O)O-R<sub>7</sub>, alkyl, haloalkyl ou OR<sub>8</sub> ou un radical N=C(R<sub>9</sub>)(R<sub>10</sub>);

R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> représentent indépendamment l'atome d'hydrogène ou un radical alkyl, haloalkyl,

C(O)alkyl, S(O)<sub>q</sub>CF<sub>3</sub>; ou R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> peuvent former ensemble un radical alkylène divalent qui peut être interrompu par un ou deux hétéroatomes divalents, tels que l'oxygène ou le soufre; R<sub>7</sub> représente un radical alkyl ou haloalkyl; R<sub>8</sub> représente un radical alkyl, haloalkyl ou un atome d'hydrogène;

R<sub>9</sub> représente un radical alkyl ou un atome d'hydrogène;

R<sub>10</sub> représente un groupe phenyl ou heteroaryl éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène ou groupes tels que OH, -O-alkyl, -S-alkyl, cyano, ou alkyl;

R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub> représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou d'halogène;

R<sub>13</sub> représente un atome d'halogène ou un groupe haloalkyl, haloalkoxy, S(O)<sub>q</sub>CF<sub>3</sub> ou SF<sub>5</sub>;

m, n, q, r représentent, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier égal à 0, 1 ou 2;

X représente un atome d'azote trivalent ou un radical C-R<sub>12</sub>, les trois autres valences de l'atome de carbone faisant partie du cycle aromatique;

sous réserve que, lorsque R<sub>1</sub> est méthyle, alors R<sub>3</sub> est haloalkyl, R<sub>4</sub> est NH<sub>2</sub>, R<sub>11</sub> est Cl, R<sub>13</sub> est CF<sub>3</sub>, et X est N;

- b) entre 0,05 et 10%, de préférence entre 0,1 et 5 % d'un agent épaississant; et
- c) entre 5 et 50 %, de préférence entre 10 et 40 % de propylène glycol, le composé de formule (I) étant à l'état dissous dans la dite composition.

**[0017]** Les radicaux alkyle de la définition de la formule (I) comprennent généralement de 1 à 6 atomes de carbone. Le cycle formé par le radical alkylène divalent représentant R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> ainsi que par l'atome d'azote auxquels R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> sont rattachés, est généralement un cycle à 5, 6 ou 7 chaînons.

**[0018]** Dans le cas où les compositions selon l'invention sont appliquées sous forme de gouttes déposées dans un lieu où les insectes, de préférence les fourmis, sont susceptibles de passer, notamment un lieu constitué par un support absorbant, les compositions selon l'invention sont particulièrement avantageuses en raison de leur étalement ralenti.

**[0019]** Plus précisément, la hauteur d'une goutte desdites compositions au-dessus d'une surface plane sur laquelle elle est déposée reste avantageusement supérieure à 1 mm, de préférence à 3 mm au bout d'une durée supérieure à 1 jour, de préférence supérieure à 2 jours, à température ambiante.

**[0020]** De plus, ces compositions présentent une conservation améliorée dans le cas où leur emballage commercial est fréquemment ouvert et refermé par l'utilisateur.

**[0021]** Les compositions selon l'invention sont relativement visqueuses, et malgré cela, la matière active est répartie uniformément dans la composition, grâce à la nature de celle-ci.

**[0022]** Le composé de formule (I) peut être préparé selon un des procédés décrits dans les demandes de brevet WO 87/3781, 93/6089, 94/21606, EP 295117 ou encore par un autre procédé compris dans les connaissances générales de l'homme du métier compétent en synthèse chimique. Ce composé est également désigné dans le présent texte par le terme de matière active.

**[0023]** Parmi les agents épaississants, on peut utiliser notamment un hétéropolysaccharide, un sel de polyacrylate, notamment le sel d'ammonium, un copolymère de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle, un polyglycol, tel que le polyéthylène glycol, de l'amidon ou encore de la gomme arabique.

**[0024]** Selon une variante préférée de la composition selon l'invention, la composition comprend également de 30 à 70 %, de préférence de 40 à 60% de sucres. Cette variante de composition possède une appétence pour les fourmis améliorée de façon notable. Les sucres sont choisis notamment parmi les mono, oligo ou polyorganosaccharides, spécialement parmi le saccharose, le lactose, le fructose, le dextrose, le glucose ou encore la mélasse ou le miel.

**[0025]** Une classe préférée de composés de formule (I) comprend les composés tels que R<sub>1</sub> est CN, et/ou R<sub>3</sub> est haloalkyl, et/ou R<sub>4</sub> est NH<sub>2</sub>, et/ou R<sub>11</sub> et R<sub>12</sub> sont indépendamment l'un de l'autre un atome d'halogène, et/ou R<sub>13</sub> est haloalkyl.

**[0026]** Selon une variante particulièrement avantageuse de l'invention, le composé de formule (I) mis en oeuvre dans l'invention est le 5-amino-3-cyano-1-[2,6-dichloro-4-(trifluorométhyl)phényle]-4-[(trifluorométhyl)sulfinyle]-1H-pyrazole, auquel il est fait référence dans les exemples sous le terme de "fipronil".

**[0027]** Les compositions objet de l'invention peuvent également comprendre un agent conservateur prévenant la dégradation du sucre et/ou de l'agent épaississant, tel que le benzoate de sodium, la 1,2-benzisothiazoline-3-one, l'acide benzoïque, l'acide para hydroxybenzoïque et ses dérivés esters et sels alcalins ou alcalino-terreux, notamment le sel de sodium, le 2-phénylphénol et ses sels alcalins ou alcalino-terreux, notamment le sel de sodium.

**[0028]** D'autres additifs peuvent également être inclus tels qu'un agent colorant ou un agent attractif choisi notamment parmi un arôme d'origine animale ou végétale ou le glutamate de sodium.

**[0029]** La nature et la dose des ingrédients des compositions selon l'invention sont avantageusement choisis de manière à ce qu'elles présentent une viscosité comprise entre 30 et 10000 cP, de préférence entre 60 et 1000 cP, à température ambiante. On désigne par l'abréviation cP l'unité de viscosité égale à la centipoise, encore égale à un milli.pascal.seconde (m.Pa.s).

**[0030]** Les compositions selon l'invention peuvent

être préparées par simple mélange des divers constituants, de préférence sous agitation et à chaud.

**[0031]** Un mélange plus rapide et plus efficace peut être avantageusement obtenu en préparant dans une première étape, un prémélange en solubilisant pour cela la matière active dans le propylène glycol à température ambiante, éventuellement sous agitation, de manière à obtenir une solution de concentration sensiblement égale à 1%. Ensuite, dans une deuxième étape, on met d'abord en solution dans l'eau éventuellement le sucre avec si nécessaire l'agent conservateur, puis on rajoute l'agent épaississant qui est solubilisé éventuellement sous agitation et en chauffant à une température comprise entre 20 et 70 °C. Dans une troisième étape, on incorpore le prémélange de matière active dans la solution aqueuse préparée précédemment.

**[0032]** L'invention concerne également un procédé de lutte contre les insectes, caractérisé en ce que l'on applique sur une zone où ils sont susceptibles de se trouver une quantité efficace d'une des compositions selon l'invention.

**[0033]** Par quantité efficace, on entend une quantité de composition correspondant à une dose de composé de formule (I) égale à la dose nécessaire à la destruction d'au moins 90 % des insectes considérés à laquelle est appliquée ladite composition, en un temps compris entre 2 et 15 jours, de préférence entre 2 et 4 jours.

**[0034]** On préfère mettre en oeuvre le procédé selon l'invention pour lutter contre les fourmis.

**[0035]** Dans ce cas, la quantité efficace de composition selon l'invention correspond à une dose de composé de formule (I) comprise entre 5 mg et 5 g pour 100 m<sup>2</sup>, de préférence entre 10 mg et 2 g pour 100 m<sup>2</sup>.

**[0036]** La zone peut notamment se trouver dans un local public ou privé, tel qu'un local d'habitation.

**[0037]** Pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, la composition, également selon l'invention, est appliquée sur la zone où sont susceptibles de se trouver les insectes, sous forme de gouttes. Dans ce cas ladite composition est avantageusement conditionnée dans un tube prêt à l'emploi, que l'utilisateur presse pour obtenir les gouttes nécessaires.

**[0038]** Selon une autre variante du procédé selon l'invention, la composition est placée à l'intérieur d'une boîte porte-appât close et comportant des ouvertures, adaptées en raison de leur taille à l'usage exclusif des fourmis ou, éventuellement d'insectes de taille similaire. Cette variante du procédé selon l'invention présente une sécurité améliorée, s'agissant d'une matière active susceptible de présenter un risque en cas de contact ou d'ingestion accidentelle par des animaux domestiques ou des enfants.

**[0039]** Les exemples suivants illustrent l'invention, sans pour autant constituer une limitation de celle-ci. Dans ces exemples, le composé de formule (I) utilisé est le fipronil.

#### Exemple 1 :

**[0040]** On prépare par simple dissolution à température ambiante 100 g d'une solution à 1% de fipronil dans le propylène glycol, dite "prémélange de fipronil".

**[0041]** On prépare également par simple mélange une dispersion/solution aqueuse d'hétéropolysaccharide à 2% renfermant également 1% de benzoate de sodium que l'on désigne par le terme de "prémélange d'agent épaississant".

**[0042]** On prépare alors 1000 g de composition à 0,05 % de fipronil par simple mélange des ingrédients suivants utilisés dans les proportions indiquées:

prémélange de fipronil	5 %
prémélange d'agent épaississant	50 %
propylène glycol	34,9 %
colorant bleu	0,1 %
eau	10%

**[0043]** Cette composition a une viscosité de 450 cP.

**[0044]** On dépose dans une boîte de Pétri, en pressant un tube contenant la composition préparée ci-dessus, une goutte de cette composition. Cette goutte a sensiblement la forme d'une demi-sphère de diamètre 6 mm et de hauteur 4 mm. Au bout de 2 jours la hauteur de la goutte est de l'ordre de 4 mm.

**[0045]** Un récipient carré de 30 cm de côté est placé dans une pièce à température ambiante. On place au fond de ce récipient une couche de terre de 5 mm d'épaisseur et l'on introduit un tube à essai obscurci sur une partie de sa longueur, destiné à servir de refuge aux fourmis et contenant un coton imbibé d'eau. On dispose également dans ce récipient un abreuvoir contenant de l'eau sucrée comme source de nourriture pour les fourmis.

**[0046]** On introduit dans ce récipient 100 fourmis (*Lasius niger*) et on les laisse s'acclimater 1 semaine.

**[0047]** On introduit ensuite une boîte de Pétri dans laquelle ont été déposées 4 gouttes de la composition préparée ci-dessus et on retire l'abreuvoir. Les gouttes ont été déposées en pressant le tube contenant ladite composition et ont sensiblement la forme d'une demi-sphère de diamètre 6 mm et de hauteur 4 mm.

**[0048]** On procède à l'observation des résultats au bout de 4 jours. On observe un taux de mortalité supérieur à 95 %.

#### Exemple 2 :

**[0049]** On répète l'exemple 1 en utilisant les proportions d'ingrédients suivantes :

prémélange de fipronil	10 %
prémélange d'agent épaississant	50 %
propylène glycol	29,9 %

(suite)

colorant bleu	0,1 %
eau	10%

[0050] Cette composition a une viscosité de 400 cP.

[0051] On obtient les mêmes résultats.

Exemple 3 :

[0052] On répète l'exemple 1 en préparant 1000 g de composition à 0,05 % de fipronil par simple mélange des ingrédients suivants utilisés dans les proportions indiquées :

prémélange de fipronil	5 %
prémélange d'agent épaississant	7 %
propylène glycol	5 %
saccharose	50 %
colorant bleu	0,1 %
eau	32,9 %

[0053] Cette composition a une viscosité de 300 cP.

[0054] On dépose dans une boîte de Pétri, en pressant un tube contenant la composition préparée ci-dessus, une goutte de cette composition. Cette goutte a sensiblement la forme d'une demi-sphère de diamètre 1 cm et de hauteur 2 mm. Au bout de 2 jours la hauteur de la goutte est de l'ordre de 2 mm.

[0055] Quant à l'essai d'application sur fourmis, on répète l'essai de l'exemple 1. On obtient le même résultat.

Exemple 4 :

[0056] On prépare 1000 g de composition à 0,05 % de fipronil en procédant comme à l'exemple 1.

[0057] On dépose une goutte de cette composition, ayant sensiblement la forme d'une demi-sphère de diamètre 6 mm et de hauteur 4 mm, sur une dalle horizontale utilisée pour un revêtement de terrasse, d'aspect granuleux et poreux.

[0058] Au bout de 2 jours, la hauteur de la goutte est de l'ordre de 2 mm.

[0059] On dispose au fond du récipient carré de l'exemple 1 à la place de la couche de terre un carreau de même taille que ce récipient, découpé dans le même matériau que la dalle précédente et l'on procède comme à l'exemple 1, en déposant les 4 gouttes de composition directement sur ce carreau.

[0060] Au bout de 4 jours, on observe un taux de mortalité des fourmis également supérieur à 95 %.

Exemple 5 :

[0061] On répète l'exemple 4 en déposant tout d'abord la goutte de composition sur une couche de terre plane.

[0062] Au bout de 2 jours, la hauteur de la goutte est de l'ordre de 1 mm.

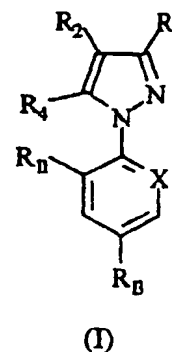
[0063] On procède ensuite à l'essai avec les fourmis comme à l'exemple 1, mais en déposant les 4 gouttes de composition directement sur la terre.

[0064] Au bout de 4 jours, on observe un taux de mortalité également supérieur à 95 %.

## 10 Revendications

### 1. Compositions insecticides comprenant :

- a) entre 0,001 et 5 %, de préférence entre 0,05 et 0,5 % d'un composé de formule (I):



dans laquelle :

$R_1$  est un atome d'halogène ou un groupe CN ou méthyle ;

$R_2$  est  $S(O)_nR_3$ ;

$R_3$  est alkyl ou haloalkyl;

$R_4$  représente un atome d'hydrogène ou d'halogène; ou un radical  $NR_5R_6$ ,  $S(O)_mR_7$ ,  $C(O)R_7$  or  $C(O)O-R_7$ , alkyl, haloalkyl ou  $OR_8$  ou un radical  $-N=C(R_9)(R_{10})$ ;

$R_5$  et  $R_6$  représentent indépendamment l'atome d'hydrogène ou un radical alkyl, haloalkyl,  $C(O)alkyl$ ,  $S(O)_rCF_3$ ; ou  $R_5$  et  $R_6$  peuvent former ensemble un radical alkylene divalent qui peut être interrompu par un ou deux hétéroatomes divalents, tels que l'oxygène ou le soufre;

$R_7$  représente un radical alkyl ou haloalkyl;

$R_8$  représente un radical alkyl, haloalkyl ou un atome d'hydrogène;

$R_9$  représente un radical alkyl ou un atome d'hydrogène;

$R_{10}$  représente un groupe phenyl ou heteroaryl éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène ou groupes tels que OH, -O-alkyl, -S-alkyl, cyano, ou

alkyl;

$R_{11}$  et  $R_{12}$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou d'halogène;

$R_{13}$  représente un atome d'halogène ou un groupe haloalkyl, haloalkoxy,  $S(O)_qCF_3$  ou  $SF_5$ ;

$m, n, q, r$  représentent, indépendamment l'un de l'autre, un nombre entier égal à 0, 1 ou 2;

X représente un atome d'azote trivalent ou un radical  $C-R_{12}$ , les trois autres valences de l'atome de carbone faisant partie du cycle aromatique;

sous réserve que, lorsque  $R_1$  est méthyle, alors  $R_3$  est haloalkyl,  $R_4$  est  $NH_2$ ,  $R_{11}$  est  $Cl$ ,  $R_{13}$  est  $CF_3$ , et X est N ;

- b) entre 0,05 et 10%, de préférence entre 0,1 et 5 % d'un agent épaississant ; et
- c) entre 5 et 50 %, de préférence entre 10 et 40 % de propylène glycol, le composé de formule (I) étant à l'état dissous dans la dite composition.

2. Compositions insecticides selon la revendication 1, caractérisée en ce que la hauteur d'une goutte des dites compositions au-dessus d'une surface plane sur laquelle elle est déposée reste supérieure à 1 mm, de préférence à 3 mm au bout d'une durée supérieure à 1 jour, de préférence supérieure à 2 jours, à température ambiante.
3. Compositions insecticides selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que l'agent épaississant est choisi parmi un hétéropolysaccharide, un sel de polyacrylate, notamment le sel d'ammonium, un copolymère de vinylpyrrolidone et d'acétate de vinyle, un polyglycol, tel que le polyéthylène glycol, l'amidon ou encore la gomme arabique.
4. Compositions insecticides selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elles comprennent également de 30 à 70 %, de préférence de 40 à 60% de sucres.
5. Compositions insecticides selon la revendication 4, caractérisée en ce que les sucres sont choisis parmi les mono, oligo ou polyorganosaccharides, de préférence parmi le saccharose, le lactose, le fructose, le dextrose, le glucose ou encore la mélasse ou le miel.
6. Compositions insecticides selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le composé de formule (I) est le 5-amino-3-cyano-1-[2,6-dichloro-4-(trifluorométhyl)phényl]-4-[(trifluorométhyl)sulfinyl]-1H-pyrazole.

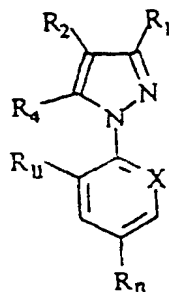
7. Compositions insecticides selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elles comprennent également un agent conservateur prévenant la dégradation du sucre et/ ou de l'agent épaississant choisi parmi le benzoate de sodium, la 1,2-benzisothiazoline-3-one, l'acide benzoïque, l'acide para hydroxybenzoïque et ses dérivés esters et sels alcalins ou alcalino-terreux, notamment le sel de sodium, le 2-phénylphénol et ses sels alcalins ou alcalino-terreux, notamment le sel de sodium.
8. Compositions insecticides selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elles comprennent également un agent attractif choisi notamment parmi un arôme d'origine animale ou végétale ou le glutamate de sodium.
9. Compositions insecticides selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elles présentent un viscosité comprise entre 30 et 10000 cP, de préférence entre 60 et 1000 cP, à température ambiante.
10. Procédé de lutte contre les insectes, caractérisé en ce que l'on applique sur une zone où ils sont susceptibles de se trouver une quantité efficace de composition selon l'une des revendications 1 à 9.
11. Procédé de lutte selon la revendication 10, caractérisé en ce que la quantité efficace correspond à une dose de composé de formule (I) égale à la dose nécessaire à la destruction d'au moins 90 % des insectes en un temps compris entre 2 et 15 jours, de préférence entre 2 et 4 jours.
12. Procédé de lutte selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisé en ce que les insectes sont des fourmis.
13. Procédé de lutte selon la revendication 12, caractérisé en ce que la quantité efficace de composition mise en oeuvre correspond à une dose de composé de formule (I) comprise entre 5 mg et 5 g pour 100 m<sup>2</sup>, de préférence entre 10 mg et 2 g pour 100 m<sup>2</sup>.
14. Procédé de lutte selon l'une des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que la composition est appliquée sous forme de gouttes.
15. Procédé de lutte selon l'une des revendications 11 à 14, caractérisé en ce que la composition est placée à l'intérieur d'une boîte porte-appât close et comportant des ouvertures adaptées, en raison de leur taille, à l'usage exclusif des fourmis.



## Patentanspruch

## 1. Insektizide Zusammensetzungen, die enthalten:

a) 0,001 bis 5 %, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 %  
einer Verbindung der Formel (I):



(I)

in der bedeuten:

- R<sub>1</sub> ein Halogenatom, Cyano oder Methyl,
- R<sub>2</sub> die Gruppe S(O)<sub>n</sub>R<sub>3</sub>,
- R<sub>3</sub> Alkyl oder Halogenalkyl,
- R<sub>4</sub> ein Wasserstoffatom, Halogenatom, eine Gruppe -NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, S(O)<sub>m</sub>R<sub>7</sub>, C(O)R<sub>7</sub> oder C(O)O-R<sub>7</sub>, Alkyl, Halogenalkyl oder OR<sub>8</sub> oder eine Gruppe -N=C(R<sub>9</sub>)(R<sub>10</sub>),
- R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig ein Wasserstoffatom, Alkyl, Halogenalkyl, -C(O)-Alkyl oder S(O)<sub>n</sub>CF<sub>3</sub> oder R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> zusammen einen zweiwertigen Alkylenrest, der durch ein oder zwei zweiwertige Heteroatome, wie Sauerstoff oder Schwefel, unterbrochen sein kann,
- R<sub>7</sub> Alkyl oder Halogenalkyl,
- R<sub>8</sub> Alkyl, Halogenalkyl oder ein Wasserstoffatom,
- R<sub>9</sub> Alkyl oder ein Wasserstoffatom,
- R<sub>10</sub> eine Phenyl- oder Heteroarylgruppe, die gegebenenfalls mit einem oder mehreren Halogenatomen oder sonstige Gruppen, wie -OH, -O-Alkyl, -S-Alkyl, Cyano oder Alkyl, substituiert ist,
- R<sub>11</sub> und R<sub>12</sub> unabhängig ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom,
- R<sub>13</sub> ein Halogenatom, eine Halogenalkyl-, Halogenalkoxygruppe, eine Gruppe S(O)<sub>q</sub>CF<sub>3</sub> oder SF<sub>5</sub>,
- m, n, q, r unabhängig die ganze Zahl 0, 1 oder 2,
- X ein dreiwertiges Stickstoffatom oder eine Gruppe C-R<sub>12</sub>, wobei die drei übrigen chemischen Bindungen des Kohlenstoffatoms Teil des aromatischen Rings sind, mit der

Maßgabe, daß R<sub>3</sub> Haloalkyl, R<sub>4</sub> -NH<sub>2</sub>, R<sub>1</sub> Chlor, R<sub>13</sub> -CF<sub>3</sub> und X Stickstoff bedeutet, wenn R<sub>1</sub> Methyl bedeutet,

b) 0,05 bis 10 % und vorzugsweise 0,1 bis 5 % eines Verdickungsmittels und

c) 5 bis 50 % und vorzugsweise 10 bis 40 % Propylenglykol, wobei die Verbindung der Formel (I) in der Zusammensetzung gelöst ist.

2. Insektizide Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Höhe eines Tropfens der obigen Zusammensetzungen auf einer ebenen Fläche, auf die der Tropfen aufgebracht ist, bei Umgebungstemperatur und nach einem Zeitraum von mehr als 1 Tag, vorzugsweise mehr als 2 Tagen, größer als 1 mm und vorzugsweise größer als 3 mm ist.

3. Insektizide Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdickungsmittel unter Heteropolysacchariden, Polyacrylat-Salzen, insbesondere den Ammoniumsalzen, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymeren, Polyglykolen, wie Polyethylenglykolen, Stärke und Gummi arabicum ausgewählt ist.

4. Insektizide Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem 30 bis 70 %, vorzugsweise 40 bis 60 %, eines oder mehrerer Zucker enthalten.

5. Insektizide Zusammensetzungen nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zucker unter Mono-, Oligo- und Polyorganosacchariden, vorzugsweise unter Saccharose, Lactose, Fructose, Dextrose, Glucose, Melasse und Honig, ausgewählt sind.

6. Insektizide Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Verbindung der Formel (I) um 5-Amino-3-cyano-1-[2,6-dichlor-4-(trifluormethyl)-phenyl]-4-[(trifluormethyl)-sulfinyl]-1H-pyrazol handelt.

7. Insektizide Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem ein Konservierungsmittel enthalten, das dem Abbau des Zuckers und/oder des Verdickungsmittels vorbeugt, das unter Natriumbenzoat, 1,2-Benzisothiazolin-3-on, Benzoesäure, p-Hydroxybenzoesäure und ihren Esterderivaten und Alkalisalzen und Erdalkalisalzen, insbesondere dem Natriumsalz, 2-Phenylphenol und seinen Alkalisalzen und Erdalkalisalzen, insbesondere dem Natriumsalz, ausgewählt ist.

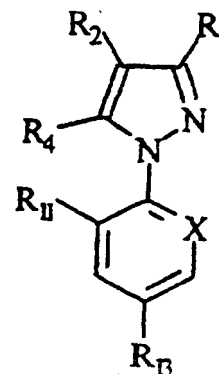
8. Insektizide Zusammensetzungen nach einem der

Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem ein Insektenlockstoff enthalten, der insbesondere unter Aromen tierischen oder pflanzlichen Ursprungs und Natriumglutamat ausgewählt ist.

9. Insektizide Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie bei Umgebungstemperatur eine Viskosität von 30 bis 10000 cP, vorzugsweise 60 bis 1000 cP, aufweisen.
10. Verfahren zur Insektenbekämpfung, dadurch gekennzeichnet, daß in den Bereichen, in denen sich die Insekten möglicherweise befinden können, eine wirksame Menge einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 9 aufgetragen wird.
11. Verfahren zur Insektenbekämpfung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die wirksame Menge einer Dosis der Verbindung der Formel (I) entspricht, die so groß ist wie die Dosis, die zur Vernichtung von mindestens 90 % der Insekten während eines Zeitraums von 2 bis 15 Tagen, vorzugsweise 2 bis 4 Tagen, erforderlich ist.
12. Verfahren zur Insektenbekämpfung nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Insekten um Ameisen handelt.
13. Verfahren zur Insektenbekämpfung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die wirksame Menge der eingesetzten Zusammensetzung einer Dosis der Verbindung der Formel (I) entspricht, die im Bereich von 5 mg bis 5 g pro 100 m<sup>2</sup>, vorzugsweise 10 mg bis 2 g pro 100 m<sup>2</sup>, liegt.
14. Verfahren zur Insektenbekämpfung nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung in Form von Tropfen angewendet wird.
15. Verfahren zur Insektenbekämpfung nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusammensetzung in das Innere einer geschlossenen Insektenfalle eingebracht wird, die Öffnungen aufweist, deren Größe so angepaßt ist, daß ausschließlich Ameisen in die Insektenfalle gelangen können.

#### Claims

1. Insecticidal compositions comprising:
  - a) between 0.001 and 5 %, preferably between 0.05 and 0.5 %, of a compound of formula (I);



(I)

in which:

R<sub>1</sub> is a halogen atom or a CN or methyl group;  
 R<sub>2</sub> is S(O)<sub>n</sub>R<sub>3</sub>;  
 R<sub>3</sub> is alkyl or haloalkyl;  
 R<sub>4</sub> represents a hydrogen or halogen atom; or a radical NR<sub>5</sub>R<sub>6</sub>, S(O)<sub>m</sub>R<sub>7</sub>, C(O)R<sub>7</sub> or C(O)O-R<sub>7</sub>, alkyl, haloalkyl or OR<sub>8</sub> or a radical -N=C(R<sub>9</sub>)(R<sub>10</sub>);  
 R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> independently represent a hydrogen atom or an alkyl, haloalkyl, C(O)alkyl or S(O)<sub>q</sub>CF<sub>3</sub> radical; or R<sub>5</sub> and R<sub>6</sub> may together form a divalent alkylene radical which may be interrupted by one or two divalent hetero atoms, such as oxygen or sulphur;  
 R<sub>7</sub> represents an alkyl or haloalkyl radical;  
 R<sub>8</sub> represents an alkyl or haloalkyl radical or a hydrogen atom;  
 R<sub>9</sub> represents an alkyl radical or a hydrogen atom;  
 R<sub>10</sub> represents a phenyl or heteroaryl group optionally substituted with one or more halogen atoms or groups such as OH, -O-alkyl, -S-alkyl, cyano or alkyl;  
 R<sub>11</sub> and R<sub>12</sub> represent, independently of each other, a hydrogen or halogen atom;  
 R<sub>13</sub> represents a halogen atom or a haloalkyl, haloalkoxy, S(O)<sub>q</sub>CF<sub>3</sub> or SF<sub>5</sub> group;  
 m, n, q and r represent, independently of each other, an integer equal to 0, 1 or 2;  
 X represents a trivalent nitrogen atom or a radical C-R<sub>12</sub>, the other three valency positions of the carbon atom forming part of the aromatic ring;  
 with the proviso that when R<sub>1</sub> is methyl, then R<sub>3</sub> is haloalkyl, R<sub>4</sub> is NH<sub>2</sub>, R<sub>11</sub> is Cl, R<sub>13</sub> is CF<sub>3</sub> and X is N;

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.  
ATTORNEY DOCKET NO.: 022650-690  
INVENTOR(S): Jean-Michel GAULLIARD et al  
APPLICATION NO.: 10/070,457  
Commenced U.S. Nat'l Stage of  
PCT/FR00/02460 on March 7, 2002

IDS Copy for IDS Filed: July 19, 2002